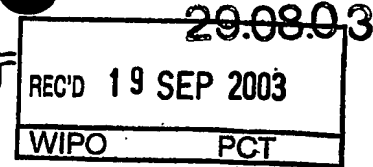


日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



04 FEB 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-253753

[ST.10/C]:

[JP2002-253753]

出 願 人

Applicant(s):

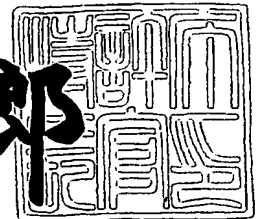
昭和電工株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3041750

【書類名】 特許願

【整理番号】 11H140276

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 長野県大町市大字大町 6 8 5 0 番地 昭和電工株式会社
大町生産・技術統括部内

【氏名】 小林 賢起

【発明者】

【住所又は居所】 長野県大町市大字大町 6 8 5 0 番地 昭和電工株式会社
大町生産・技術統括部内

【氏名】 澤口 徹

【発明者】

【住所又は居所】 長野県大町市大字大町 6 8 5 0 番地 昭和電工株式会社
大町生産・技術統括部内

【氏名】 小沼 博

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100118740

【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号

【氏名又は名称】 柿沼 伸司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010227

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102656

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 コンデンサ用金属箔及びその箔を用いた固体電解コンデンサ並びにそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 弁作用金属箔をコンデンサ素子の陽極部となる形状に切れ目を入れる工程、前記工程で生じた弁作用金属の切断部と表面部をエッチングする工程、該金属箔を化成処理する工程を含むことを特徴とするコンデンサ用金属箔の製造方法。

【請求項 2】 切れ目を入れる工程の後に、コンデンサ素子の陽極引出部となる部分の弁作用金属箔表面を保護材料により保護する工程、切れ目を入れる工程で生じた弁作用金属の切断部と表面部をエッチングする工程、該金属箔を化成処理する工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のコンデンサ用金属箔の製造方法。

【請求項 3】 エッチング後、保護材料を除去し、弁作用金属箔の表面部及び切断部を化成処理する請求項 2 に記載のコンデンサ用金属箔の製造方法。

【請求項 4】 弁作用金属箔が、アルミニウム、ニオブ、タンタルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかひとつに記載のコンデンサ用金属箔の製造方法。

【請求項 5】 弁作用金属箔が、0.05～1mmの厚さを有するものである請求項 4 に記載のコンデンサ用金属箔の製造方法。

【請求項 6】 弁作用金属箔が、Si、Fe、Cu、Zn、Ni、Mn、Ti、Pb、B、P、V および Zr からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を含有するアルミニウム箔である請求項 5 に記載のコンデンサ用金属箔の製造方法。

【請求項 7】 不純物元素の含有量が、1～1000質量ppmである請求項 6 に記載の固体電解コンデンサ用金属箔の製造方法。

【請求項 8】 弁作用金属箔が、Si を 1～100質量ppm、Fe を 1～100質量ppm および Cu を 1～200質量ppm 含有するアルミニウム箔である請求項 1 乃至 6 のいずれかひとつに記載のコンデンサ用金属箔の製造方法。

【請求項 9】 エッチングが、サイン波、矩形波、三角波の群から選ばれる少な

くとも1種の波形である交流電解エッチングである請求項1乃至8のいずれかひとつに記載のコンデンサ用金属箔の製造方法。

【請求項10】 エッチングが、弁作用金属に端子を設け直接交流電流を給電する交流電解エッチングである請求項1乃至9のいずれかひとつに記載のコンデンサ用金属箔の製造方法。

【請求項11】 エッチングが、直流電解エッチングである請求項1乃至8のいずれかひとつに記載のコンデンサ用金属箔の製造方法。

【請求項12】 切れ目を入れる工程で生じたコンデンサ素子の陽極部となる切断部の切断面と金属箔表面の内角Aが、 $30^{\circ} \leq A \leq 150^{\circ}$ の範囲である請求項1乃至11のいずれかひとつに記載のコンデンサ用金属箔の製造方法。

【請求項13】 切れ目を入れる工程で生じた切れ目の間隔dが弁作用金属の厚さtに対して、 $0.001t \leq d \leq 10t$ の範囲である請求項1乃至12のいずれかひとつに記載のコンデンサ用金属箔の製造方法。

【請求項14】 請求項1乃至13のいずれかひとつに記載の製造方法で得られたコンデンサ用金属箔。

【請求項15】 コンデンサ素子の陽極部となる形状において、角部の曲面の曲率半径rが $0.01 \sim 10000 \mu m$ である請求項14記載のコンデンサ用金属箔。

【請求項16】 エッチングにより多孔質となった表面の孔径頻度分布の最頻値R1に対して、切断面の孔径頻度分布の最頻値R2が $0.2R1 \leq R2 \leq 5R1$ である請求項14または15記載のコンデンサ用金属箔。

【請求項17】 エッチングにより多孔質となった切断部多孔質層の厚さT2が表面部多孔質層の厚さT1に対して $T2/T1 \leq 5$ である請求項14乃至16のいずれかひとつに記載のコンデンサ用金属箔。

【請求項18】 請求項14乃至17のいずれかひとつに記載のコンデンサ用金属箔上に、誘電体酸化皮膜層、固体電解質層および導電体層を順次有する固体電解コンデンサ。

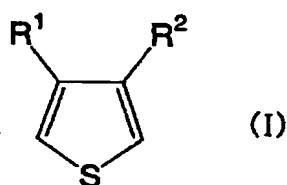
【請求項19】 固体電解質層が、導電性重合体を含むことを特徴とする請求項18に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 20】 導電性重合体が、該導電性重合体を形成するモノマーが複素五員環を含む化合物またはアニリン骨格を有する化合物である請求項 18 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 21】 複素五員環を含む化合物が、ピロール、チオフェン、フラン、多環状スルフィド及びそれらの置換誘導体から選ばれる請求項 20 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 22】 複素五員環を含む化合物が、下記一般式 (I)

【化 1】



(式中、置換基 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、1 級、2 級もしくは 3 級アミノ基、 CF_3 基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価の基を表わす。また R^1 または R^2 の炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子とともに少なくとも 1 つ以上の 3 乃至 7 員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよい。前記環状結合鎖にはカルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を任意に含んでもよい。) で示される化合物である請求項 21 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 23】 複素五員環を含む化合物が、3, 4-エチレンジオキシチオフェン及び 1, 3-ジヒドロイソチアナフテンから選ばれる化合物である請求項 22 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 24】 請求項 14 乃至 17 のいずれかひとつに記載のコンデンサ用金属箔上に、誘電体酸化皮膜層、固体電解質層および導電体層を順次有するコンデンサ素子を複数枚積層してなる積層型固体電解コンデンサ。

【請求項 25】 弁作用金属箔をコンデンサ素子の陽極部となる形状に切れ目を

入れる工程、前記工程で生じた切断部と弁作用金属の表面部をエッチングする工程、該金属箔を化成処理して誘電体酸化皮膜を形成させる工程、誘電体酸化皮膜上に固体電解質を形成させ、その上に導電体を形成させる工程を含む固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は各種電子機器に利用されるコンデンサ用のコンデンサ素子箔の製造方法及びそれを用いた該コンデンサに関する。さらに詳しく言えば、特に積層型の固体電解コンデンサ用金属箔のエッチングと化成処理の方法、およびその方法により得られた金属箔を用いた固体電解コンデンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

電子機器の小型化、プリント基板の高密度実装化、実装の効率化等の要請から電子部品のチップ化、小型化が著しく進展し、これに伴い部品として使用される電解コンデンサのチップ化、小型化の要請が高まり、また取扱いやすさなどの点から、近年電解液を使用しない固体電解コンデンサが急速に伸びてきている。

【0003】

固体電解コンデンサは、一般的にアルミニウム、タンタル、ニオブ、チタンなどの弁作用金属からなる陽極体の表面をエッチングにより粗面化してミクロンオーダーの微細孔を形成して表面積を拡大し、その上に化成工程によって誘電体酸化皮膜を形成し、さらに陽極引出部との間にセパレータ（マスキング）を介して固体電解液を含浸させて陰極体としたコンデンサ素子を巻回あるいは積層させて筒状の金属ケースに収納し、金属ケースの開口部を封止部材によって密封することにより構成されている。また、チップ型の固体電解コンデンサでは、エッチング処理された弁作用金属箔に誘電体酸化皮膜を形成し素子形状の切り込みの溝を作る（特開平5-283304号公報）、あるいは素子の形状に切り出した箔を金属製支持体に付ける等の加工を行い、固体電解質を形成させた後、その上のカーボンペースト、銀ペーストからなる陰極導電層を形成した後に外装部を形成して構成さ

れる。

【0004】

上記の弁作用金属の中でも、アルミニウムはエッチング処理により容易に表面積を拡大でき、またアルミニウムを陽極とする陽極酸化処理（化成処理）により表面に形成される酸化皮膜が誘電体として利用できるため、他のコンデンサに比べて小型で大容量でかつ安価に製造できる特長があり、特に低圧用のアルミニウム固体電解コンデンサとして広く用いられている。

【0005】

アルミニウム固体電解コンデンサに用いられる電極箔はアルミニウム箔を電気化学的または化学的にエッチングしてその表面積を拡大した後、製品パターンの形状に打ち抜き、切り口部を化成処理して用いられている。

【0006】

また、アルミニウム箔のエッチング方法は、塩素イオンを含む水溶液中にリン酸、硫酸、硝酸などを添加した電解液中で、アルミニウム箔を正極とし、かつアルミニウム箔に隣接させて配置された電極を負極として直流電流を流してエッチングする直流電解エッチング法と、塩素イオンを含む水溶液中にリン酸、硫酸、硝酸等を添加した電解液中で、アルミニウム箔の両側に配置された電極間あるいはアルミニウム箔とその両側に配置された電極との間に交流電流を印加しエッチングする交流電解エッチング法とがある。

【0007】

直流電解エッチングでは、アルミニウムの立方体方位に沿ってトンネル型に進行するのに対して、交流電解エッチングでは、腐食孔が次々と数珠状にランダム方向に連なる形で腐食が進行するため表面積の拡大（拡面）に好都合であり、主として交流電解エッチングがアルミニウム箔で行われているが、両者を組み合わせる方法、さらには交流電圧を徐々に上昇させる方法も提案されている（特開平11-307400号公報）。また、有効拡面を向上させるために交流の波形、振幅等を工夫した方法（特開平7-235456号公報）、腐食の開始点となる特定の金属を含有するアルミニウムを使用する方法（特開平7-169657号公報）も提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

弁作用金属箔を電気化学的なエッチングにより多孔質弁作用金属箔にした後、あるいはその上に誘電体層を形成した後にコンデンサ素子の形状に切断すると、切断面近傍にはエッチングによって形成された多孔質層に亀裂およびバリ等が生じ、特に切断力が集中する角部等の端部は鋭利な形状になる。

【0009】

例えば、固体電解コンデンサは、所定の容量のコンデンサとするために、コンデンサ素子の切断面を化成した素子を通常複数個積層して陽極端子に陽極リード線を接続し、導電性重合体を含む導電体層に陰極リード線を接続し、さらに全体をエポキシ樹脂等の絶縁性樹脂で封止して固体電解コンデンサが作製されている。しかし、固体電解コンデンサでは、この切断面部分が未エッチングのまま化成処理されているため、角部等の端部の特に鋭利な部分は導電性重合体の付着厚さが薄くなり、陰極部分での導電性重合体の付着工程において重合条件を綿密にコントロールしなければ、導電性重合体の形成が不均一になり、またマスキングを超えて導電性重合体が陽極部へ付着しやすく、漏れ電流の上昇につながるという問題があった。

【0010】

また、切断面における切断時の亀裂やバリ等が上記コンデンサ特性を悪化させる原因にもなっている。

特開平 8 - 8 3 7 3 5 号公報では、コンデンサ素子形状に切り出した箔の角部を電解エッチングしエッチング層を形成させ、角部が溶解することにより曲面とする方法が提案されているが、この方法では箔の端部が集中的にエッチングされやすいため、電流の分布を制御することが非常に難しく、均一な孔径分布が得られにくく、また端部の溶解が早いために箔の投影面積が減少してしまう、箔の端部の強度が低下する等の問題があり、安定した品質のエッチド箔を大量に生産することについて問題がある。

【0011】

本発明は上記の問題点を解決し、電解エッチングでの電流の分布を均一にできるため、素子形状および容量のバラツキが少ないコンデンサ素子を安定して作製

することができ、また化学重合で生じる導電性重合体の陽極引出部への滲み出しによる短絡不良を無くすことができるコンデンサ用弁作用金属箔、その箔を用いた固体電解コンデンサ並びにそれらの製造方法を提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記課題に鑑み鋭意検討した結果、本発明者らは、弁作用金属箔をコンデンサ素子の陽極部となる形状に切れ目を入れ、生じた切断部と弁作用金属の表面部のエッチングを行った後、該金属箔を化成処理する方法および弁作用金属箔をコンデンサ素子の陽極部となる形状に切れ目を入れ、コンデンサ素子の陽極電気取り出し分にエッチング層を形成しないで金属箔の陰極部のみにエッチング層を形成し化成処理する方法により、コンデンサ容量の安定化及び漏れ電流の低下が見られることを見出して本発明を完成した。

【0013】

すなわち、本発明は以下のコンデンサ用弁作用金属箔、その箔を用いた固体電解コンデンサ並びにそれらの製造方法に関する。

- 1) 弁作用金属箔をコンデンサ素子の陽極部となる形状に切れ目を入れる工程、前記工程で生じた弁作用金属の切断部と表面部をエッチングする工程、該金属箔を化成処理する工程を含むことを特徴とするコンデンサ用金属箔の製造方法。
- 2) 切れ目を入れる工程の後に、コンデンサ素子の陽極引出部となる部分の弁作用金属箔表面を保護材料により保護する工程、切れ目を入れる工程で生じた弁作用金属の切断部と表面部をエッチングする工程、該金属箔を化成処理する工程を含むことを特徴とする上記1に記載のコンデンサ用金属箔の製造方法。
- 3) エッチング後、保護材料を除去し、弁作用金属箔の表面部及び切断部を化成処理する上記2に記載のコンデンサ用金属箔の製造方法。
- 4) 弁作用金属箔が、アルミニウム、ニオブ、タンタルからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記1乃至3のいずれかひとつに記載のコンデンサ用金属箔の製造方法。
- 5) 弁作用金属箔が、0.05～1mmの厚さを有するものである上記4に記

載のコンデンサ用金属箔の製造方法。

6) 弁作用金属箔が、Si、Fe、Cu、Zn、Ni、Mn、Ti、Pb、B、P、VおよびZrからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含有するアルミニウム箔である上記5に記載のコンデンサ用金属箔の製造方法。

7) 不純物元素の含有量が、1~1000質量ppmである上記6に記載の固体電解コンデンサ用金属箔の製造方法。

8) 弁作用金属箔が、Siを1~100質量ppm、Feを1~100質量ppmおよびCuを1~200質量ppm含有するアルミニウム箔である上記1乃至6のいずれかひとつに記載のコンデンサ用金属箔の製造方法。

9) エッチングが、サイン波、矩形波、三角波の群から選ばれる少なくとも1種の波形である交流電解エッチングである上記1乃至8のいずれかひとつに記載のコンデンサ用金属箔の製造方法。

10) エッチングが、弁作用金属に端子を設け直接交流電流を給電する交流電解エッチングである上記1乃至9のいずれかひとつに記載のコンデンサ用金属箔の製造方法。

11) エッチングが、直流電解エッチングである上記1乃至8のいずれかひとつに記載のコンデンサ用金属箔の製造方法。

12) 切れ目を入れる工程で生じたコンデンサ素子の陽極部となる切断部の切断面と金属箔表面の内角Aが、 $30^{\circ} \leq A \leq 150^{\circ}$ の範囲である上記1乃至11のいずれかひとつに記載のコンデンサ用金属箔の製造方法。

13) 切れ目を入れる工程で生じた切れ目の間隔dが弁作用金属の厚さtに対して、 $0.001t \leq d \leq 10t$ の範囲である上記1乃至12のいずれかひとつに記載のコンデンサ用金属箔の製造方法。

14) 上記1乃至13のいずれかひとつに記載の製造方法で得られたコンデンサ用金属箔。

15) コンデンサ素子の陽極部となる形状において、角部の曲面の曲率半径rが $0.01 \sim 10000 \mu m$ である上記14記載のコンデンサ用金属箔。

16) エッチングにより多孔質となった表面の孔径頻度分布の最頻値R1に対して、切断面の孔径頻度分布の最頻値R2が $0.2R1 \leq R2 \leq 5R1$ である上

記14または15記載のコンデンサ用金属箔。

17) エッチングにより多孔質となった切断部多孔質層の厚さ T_2 が表面部多孔質層の厚さ T_1 に対して $T_2/T_1 \leq 5$ である上記14乃至16のいずれかひとつに記載のコンデンサ用金属箔。

18) 上記14乃至17のいずれかひとつに記載のコンデンサ用金属箔上に、誘電体酸化皮膜層、固体電解質層および導電体層を順次有する固体電解コンデンサ。

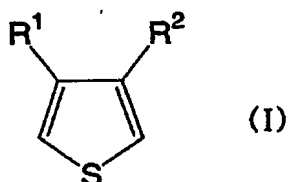
19) 固体電解質層が、導電性重合体を含むことを特徴とする上記18に記載の固体電解コンデンサ。

20) 導電性重合体が、該導電性重合体を形成するモノマーが複素五員環を含む化合物またはアニリン骨格を有する化合物である上記18に記載の固体電解コンデンサ。

21) 複素五員環を含む化合物が、ピロール、チオフェン、フラン、多環状スルフィド及びそれらの置換誘導体から選ばれる上記20に記載の固体電解コンデンサ。

22) 複素五員環を含む化合物が、下記一般式(I)

【化2】



(式中、置換基 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、1級、2級もしくは3級アミノ基、 CF_3 基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価の基を表わす。また R^1 または R^2 の炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子とともに少なくとも1つ以上の3乃至7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよい。前記環状結合鎖にはカルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、

スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を任意に含んでもよい。)で示される化合物である上記21に記載の固体電解コンデンサ。

23) 複素五員環を含む化合物が、3,4-エチレンジオキシチオフエン及び1,3-ジヒドロイソチアナフテンから選ばれる化合物である上記22に記載の固体電解コンデンサ。

24) 上記14乃至17のいずれかひとつに記載のコンデンサ用金属箔上に、誘電体酸化皮膜層、固体電解質層および導電体層を順次有するコンデンサ素子を複数枚積層してなる積層型固体電解コンデンサ。

25) 弁作用金属箔をコンデンサ素子の陽極部となる形状に切れ目を入れる工程、前記工程で生じた切断部と弁作用金属の表面部をエッチングする工程、該金属箔を化成処理して誘電体酸化皮膜を形成させる工程、誘電体酸化皮膜上に固体電解質を形成させ、その上に導電体を形成させる工程を含む固体電解コンデンサの製造方法。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、添付の図面を参照しつつ本発明の方法を説明する。

【0015】

(弁作用金属)

本発明で使用する弁作用金属箔は、アルミニウム、ニオブ、タンタルおよびアルミニウム合金、ニオブ合金、タンタル合金等の弁作用を有する金属箔であり、箔としては箔状、板状が使用できる。例えば、アルミニウム箔は、ロール状または板で市販されているものである。厚みは、エッチング後のアルミニウム箔の強度が十分確保できる範囲であれば良く、例えば0.05～1mm、好ましくは0.08～0.4mm、さらに好ましくは0.1～0.2mmである。

【0016】

アルミニウム箔は、アルミニウムまたはアルミニウム合金が使用でき、アルミニウム合金としてはアルミニウムとシリコン、チタン、ジルコニウム、タンタル、ニオブ、ハフニウムのいずれか1種若しくは複数との合金であり、アルミニウムベースの材料を全て対象とするものである。

【0017】

アルミニウムとしては、Si、Fe、Cu、Ti、VおよびZrからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有するアルミニウム、好ましくは該元素をアルミニウム箔全量に対して1～100質量ppm、さらに好ましくは10～50質量ppm含有するものであればよい。

【0018】

特に、Siを1～100質量ppm、Feを1～100質量ppm、及びCuを1～100質量ppm含有するアルミニウムが好ましく、さらに好ましくはSiを10～50質量ppm、Feを10～50質量ppm、及びCuを10～50質量ppm含有するアルミニウムである。

【0019】

切れ目を入れる弁作用金属箔の大きさは限定されないが、例えば、平板状コンデンサ素子を複数枚取り出せる大きさであればよく、好ましくは平板形素子単位として幅1～50mm、長さ1～50mmの範囲であれば良く、好ましくは幅2～20mm、長さ2～20mm、より好ましくは幅2～5mm、長さ2～6mmのコンデンサ素子が複数枚取れる大きさである。

【0020】

(切り目の形成)

図1に示したように弁作用金属箔(1)に、少なくとも最終的なコンデンサ素子の形状の陽極引出部または陽極電気取り出し部(2)の一部が繋がるように切れ目(切込溝)(5)を入れる。また、切れ目は一例としてほぼ直角に交わる三辺を有するコ字状の形状を示しているが、例えばU字状、半円状などコンデンサ素子の形状に支障がない限りどのような形状でもよい。なお、図1では切れ目が一つしか示していないが、弁作用金属箔に複数個の切れ目を入れてもよく、素子状の切れ目の配列は、後の工程に支障が無い限りどのような配列でもかまわない。

【0021】

図2は図1でのX-X線における断面図を模式的に示したものであるが、切れ目の幅d(箔の表裏で寸法が異なる場合は小さい方の幅)は金属箔の厚さtの1

0 倍以下、更に好ましくは 0.001 ~ 10 倍の範囲である。切断面の厚さに対して 10 倍を超えると、切断部に電流が集中するため、切断部が局部的に溶解され、素子の投影面積の減少による容量低下が生じてしまう。

【0022】

切れ目を入れる工程で生じた切断面と表面の内角 A が、好ましくは $30^\circ \leq A \leq 150^\circ$ の範囲、更に好ましくは $50^\circ \leq A \leq 130^\circ$ がよい。 30° 以下では形状が鋭利な部分からエッチングが進行し、溶解してしまうため、投影面積の減少が生じ容量ばらつきの原因となる。

【0023】

切れ目を入れる方法は例えばカッター切断、トムソン抜型、金型打抜き、レーザー切断等の方法を用いればよい。

【0024】

(エッチング)

弁作用金属箔に切り目を入れた金属箔をエッチングする場合、金属箔全体を塩素イオンを含む水溶液中にリン酸、硫酸、硝酸、酢酸、蔞酸等を添加した電解液中で電解液に浸漬してエッチング処理する。

【0025】

エッチングに使用する電解液は少なくとも塩素イオンを含む溶液であり、それに硫酸イオン、リン酸イオン、酢酸イオン、蔞酸イオンなどを含む溶液、更にアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンを含む溶液の少なくとも一つを加えてもよい。

【0026】

図3(A)に示すように、弁作用金属箔(1)に切れ目(5)を複数個入れ、この例では一枚の弁作用金属箔に3行10列の計30個のコンデンサ素子箔を形成しているが、コンデンサ素子の陽極引出部(2)となる部分の弁作用金属箔表面を保護材料(4a)により保護している。エッチングを行う場合、保護材料としては、電解液(エッチング液)と反応せず安定に存在するものであって弁作用金属箔(例えば、アルミニウム箔)と十分に密着できるものであればよく、例え

ば、アクリル系の樹脂、ポリエチレンシート、レジスト材料などを用いることができ、それらの角材で挟み、粘着テープを貼る、あるいは塗布する等の手段をとることができる。この保護材料を施した金属箔を電解液に浸漬してエッチングを施し、保護材料はエッチング後に取り外すと図3（B）に示すようになる。

【0027】

エッチングは周波数1～1000Hz、電流密度0.025～4A/cm²、エッチング電気量0.02～2000C/cm²の条件の交流エッチングを行うが、交流の電流密度を徐々に上昇させ、その後一定電流で交流電解エッチングを行うことが好ましい。

【0028】

電流は交流電流であれば例えばサイン波、三角波、矩形波の少なくとも一つを含む波形で行うのが好ましい。

【0029】

また直流電解エッチングと交流電解エッチングを併用し、最初に直流で、その後交流電解エッチングを行ってもよいし、直流電解エッチングのみでエッチングしてもよい。

【0030】

給電方法は交流電流、直流電流、あるいはその組み合わせのいずれであっても弁作用金属とその両側に配置された電極が対極となるように給電しなければならない。

【0031】

電解エッチングの後、水洗を行い、電解液の成分を除去する。特に残留する塩素イオンを減らすために、硝酸溶液、アルミン酸ソーダ溶液、水酸化アルミ溶液などで洗浄した後水洗を行ってもよい。更に誘電体皮膜を陽極酸化で形成させる場合の電解液を含む水溶液出で洗浄してもよい。

【0032】

また、化学エッチングによる表面拡大化も可能である。化学エッチングとしては、硝酸、塩化第二鉄などを使用することができる。

【0033】

得られた金属箔において、コンデンサ素子の陽極部にあたる形状において、その角部の面が曲率半径 $0.01 \sim 10000 \mu\text{m}$ の範囲にあるが、好ましくは $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $2 \sim 100 \mu\text{m}$ がよい。曲率半径 $0.01 \mu\text{m}$ 以下では曲面としての効果が現れず、漏れ電流を下げる効果は現れない。

【0034】

また、エッチングにより多孔質となった表面の孔径頻度分布の最頻値 R_1 に対して、切断面の孔径頻度分布の最頻値 R_2 は、好ましくは、 $0.2R_1 \leq R_2 \leq 10R_1$ がよい。 $0.2R_1$ 未満では孔径が小さいために、誘電体皮膜の形成によって細孔が塞がれるため、導電性高分子の形成が困難になる。 $10R_1$ を超えると多孔質層の強度が弱く、変形しやすくなるためコンデンサ素子の樹脂封止などの際に漏れ電流が増大してしまう。

【0035】

エッチングにより多孔質となった切断部多孔質層の厚さ T_2 は、表面部多孔質層の厚さ T_1 の5倍以下が好ましい。5倍を超えると切断部のエッチング層は強度が低下し、積層あるいは封止の時に生じる圧力によってエッチング層に亀裂が生じてしまう。図3では陽極引出部2に保護材料(4a)を施した場合を示しているが、保護材料を用いない場合は陽極引出部2にもエッチングによる多孔質層が形成される。

【0036】

(化成処理)

次いで上記でエッチングされた弁作用金属箔から図3(C)に示すように櫛歯状に切り出し金属箔片(櫛歯状アルミニウム箔片)(10)を化成処理する。化成処理は種々の方法によって行なうことができる。化成処理の条件は特に限定されるものではないが、例えば蔞酸、アジピン酸、ホウ酸、リン酸等のイオンの少なくとも1種を含む電解液を用い、その電解液濃度が $0.05 \text{ 質量}\% \sim 20 \text{ 質量}\%$ 、温度が $20^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 、電流密度が $0.1 \text{ mA/cm}^2 \sim 600 \text{ mA/cm}^2$ 、電圧は処理する箔の化成電圧に応じた数値、化成時間が60分以内の条件で化成を行なう。さらに好ましくは前記電解液濃度が $0.1 \text{ 質量}\% \sim 15 \text{ 質量}\%$ 、温度が $40^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ 、電流密度が $1 \text{ mA/cm}^2 \sim 100 \text{ mA/cm}^2$ 、化成時間

が30分以内の範囲内で条件を選定する。

【0037】

化成処理の後に、必要により、例えば耐水性の向上のためのリン酸浸漬処理、皮膜強化のための熱処理または沸騰水への浸漬処理等を行なうことができる。

以上により本発明のコンデンサ用弁作用金属箔が得られる。

【0038】

(マスキング)

必要に応じて、マスキング(4b)を形成させるが、マスキングは、電解質形成、導電体形成工程における処理液のはい上がりを防止し、導電体層(陰極部)を確実に陽極部と絶縁する機能を有する。

【0039】

使用するマスキング材としては、一般的な耐熱性樹脂、好ましくは溶剤に可溶あるいは膨潤しうる耐熱性樹脂またはその前駆体、無機質微粉とセルロース系樹脂からなる組成物(特開平11-80596号公報)などが使用できる。

【0040】

具体例としてはポリフェニルスルホン(PPS)、ポリエーテルスルホン(PES)、シアン酸エステル樹脂、フッ素樹脂(テトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体等)、低分子量ポリイミド及びそれらの誘導体などが挙げられる。低分子量ポリイミド、ポリエーテルスルホン、フッ素樹脂及びそれらの前駆体が好ましく、特に低分子量ポリイミドが好ましい。

【0041】

これらを有機溶剤の溶液あるいは分散液として線状に塗布し、加熱処理により熱変性し高分子化して硬化する。

【0042】

また、マスキングとしては、ポリプロピレン、ポリエステル、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂製のテープを貼付する方法、樹脂コートフィルム部を形成する方法を採用することもできる。

【0043】

マスキングは、陽極引出部（２）と陽極部の固体電解質を形成させる領域（３）の境界部に行う。

この後引き続く工程として陰極部となる固体電解質を形成する。

【0044】

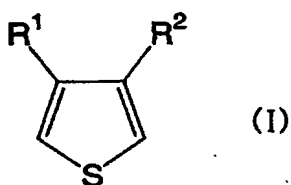
（固体電解質の形成）

本発明の固体電解コンデンサに用いられる固体電解質を形成する導電性重合体は限定されないが、好ましくは π 電子共役系構造を有する導電性重合体、例えばチオフェン骨格を有する化合物、多環状スルフィド骨格を有する化合物、ピロール骨格を有する化合物、フラン骨格を有する化合物、アニリン骨格を有する化合物等で示される構造を繰り返し単位として含む導電性重合体が挙げられる。

【0045】

導電性重合体の原料として用いられるモノマーのうち、チオフェン骨格を有する化合物としては、一般式（I）

【化3】



（式中、置換基 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、1級、2級もしくは3級アミノ基、 CF_3 基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価の基を表わす。また R^1 または R^2 の炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子とともに少なくとも1つ以上の3～7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよい。前記環状結合鎖にはカルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノ等の結合を任意に含んでもよい。）で示されるものが挙げられる。

【0046】

具体的には、3-メチルチオフェン、3-エチルチオフェン、3-プロピルチオフェン、3-ブチルチオフェン、3-ペンチルチオフェン、3-ヘキシルチオフェン、3-ヘプチルチオフェン、3-オクチルチオフェン、3-ノニルチオフェン、3-デシルチオフェン、3-フルオロチオフェン、3-クロロチオフェン、3-ブロモチオフェン、3-シアノチオフェン、3,4-ジメチルチオフェン、3,4-ジエチルチオフェン、3,4-ブチレンチオフェン、3,4-メチレンジオキシチオフェン、3,4-エチレンジオキシチオフェン等の誘導体を挙げることができる。これらの化合物は、一般には市販されている化合物または公知の方法（例えば、Synthetic Metals誌、1986年、15巻、169頁）で準備できる。

【0047】

また、例えば、多環状スルフィド骨格を有する化合物としては、具体的には、1,3-ジヒドロ多環状スルフィド（別名、1,3-ジヒドロベンゾ[c]チオフェン）骨格を有する化合物、1,3-ジヒドロナフト[2,3-c]チオフェン骨格を有する化合物が使用できる。さらには1,3-ジヒドロアントラ[2,3-c]チオフェン骨格を有する化合物、1,3-ジヒドロナフタセノ[2,3-c]チオフェン骨格を有する化合物を挙げることができ、公知の方法、例えば特開平8-3156号広報記載の方法により準備することができる。

【0048】

また、例えば、1,3-ジヒドロナフト[1,2-c]チオフェン骨格を有する化合物、1,3-ジヒドロフェナントラ[2,3-c]チオフェン誘導体、1,3-ジヒドロトリフェニロ[2,3-c]チオフェン骨格を有する化合物、1,3-ジヒドロベンゾ[a]アントラセノ[7,8-c]チオフェン誘導体等も使用できる。

【0049】

縮合環に窒素またはN-オキシドを任意に含んでいる化合物もあり、1,3-ジヒドロチエノ[3,4-b]キノキサリンや、1,3-ジヒドロチエノ[3,4-b]キノキサリン-4-オキシド、1,3-ジヒドロチエノ[3,4-b]キノキサリン-4,9-ジオキシド等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0050】

また、ピロール骨格を有する化合物としては、具体的には、3-メチルピロール、3-エチルピロール、3-プロピルピロール、3-ブチルピロール、3-ペンチルピロール、3-ヘキシルピロール、3-ヘプチルピロール、3-オクチルピロール、3-ノニルピロール、3-デシルピロール、3-フルオロピロール、3-クロロピロール、3-ブロモピロール、3-シアノピロール、3,4-ジメチルピロール、3,4-ジエチルピロール、3,4-ブチレンピロール、3,4-メチレンジオキシピロール、3,4-エチレンジオキシピロール等の誘導体を挙げられるが、これらに限られない。これらの化合物は、市販品または公知の方法で準備できる。

【0051】

また、フラン骨格を有する化合物としては、具体的には、3-メチルフラン、3-エチルフラン、3-プロピルフラン、3-ブチルフラン、3-ペンチルフラン、3-ヘキシルフラン、3-ヘプチルフラン、3-オクチルフラン、3-ノニルフラン、3-デシルフラン、3-フルオロフラン、3-クロロフラン、3-ブロモフラン、3-シアノフラン、3,4-ジメチルフラン、3,4-ジエチルフラン、3,4-ブチレンフラン、3,4-メチレンジオキシフラン、3,4-エチレンジオキシフラン等の誘導体が挙げられるが、これらに限られるものではない。これらの化合物は市販品または公知の方法で準備できる。

【0052】

また、アニリン骨格を有する化合物としては、具体的には、2-メチルアニリン、2-エチルアニリン、2-プロピルアニリン、2-ブチルアニリン、2-ペンチルアニリン、2-ヘキシルアニリン、2-ヘプチルアニリン、2-オクチルアニリン、2-ノニルアニリン、2-デシルアニリン、2-フルオロアニリン、2-クロロアニリン、2-ブロモアニリン、2-シアノアニリン、2,5-ジメチルアニリン、2,5-ジエチルアニリン、2,3-ブチレンアニリン、2,3-メチレンジオキシアニリン、2,3-エチレンジオキシアニリン等の誘導体が挙げられるが、これらに限られるものではない。これらの化合物は、市販品または公知の方法で準備できる。

【0053】

また上記化合物群から選ばれる化合物を併用し、共重合体として固体電解質を形成させても良い。その時の重合性単量体の組成比などは重合条件等に依存するが、好ましい組成比、重合条件などは簡単なテストにより確認できる。例えば、モノマー及び酸化剤を好ましくは溶液の形態において、前後して別々にまたは一緒に金属箔の酸化皮膜層に塗布して形成する方法（特開平2-15611号公報や特開平10-32145号公報）等が利用できる。一般に導電性重合体には、アリースルホン酸塩系ドーパント、例えばベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸、アントラキノンスルホン酸などの塩をドーパント供与剤として用いることができる。

【0054】

図4に示す通り、固体電解質層（7）の表面に、カーボンペースト層と金属粉含有導電性層（図示せず）を設けてコンデンサの陰極部（8）が形成される。金属粉含有導電性層は固体電解質層と密着接合し陰極として作用すると同時に、最終コンデンサ製品（図5）の陰極リード端子（9）を接合するための接着層となるものである。金属粉含有導電性層の厚さは限定されないが、一般には10～100 μm 程度、好ましくは10～50 μm 程度である。

【0055】

本発明のコンデンサは、例えば少なくとも2枚を積層した積層型のコンデンサとして用いる場合、積層型固体電解コンデンサにおいては、リードフレーム（11）を面取り、つまり稜角の部分を少し平らに削ったり、丸味をつけたりするリードフレーム形状にしてもよい。

【0056】

また、リード端子（9）、（13）の役目をリードフレームの対向する陰極ボンディング部、陽極ボンディング部に持たせたものとして使用してもよい。

【0057】

リードフレームの材料は一般的に使用されるものであれば特に制限はないが、好ましくは銅系（例えばCu-Ni系、Cu-Ag系、Cu-Sn系、Cu-Fe系、Cu-Ni-Ag系、Cu-Ni-Sn系、Cu-Co-P系、Cu-Z

n-Mg系、Cu-Sn-Ni-P系合金等)の材料もしくは表面に銅系の材料のメッキ処理を施した材料で構成すればリードフレームの形状の工夫により抵抗の減少、リードフレームの面取り作業性が良好になる等の効果が得られる。

【0058】

固体電解コンデンサは、図5に断面図を示す通り、陽極部(12)に接合したリードフレーム(11)にリード端子(13)を接合し、固体電解質層(7)、カーボンペースト層および金属粉含有導電性層からなる陰極部(8)にリード端子(9)を接合し、さらに全体をエポキシ樹脂等の絶縁性樹脂(15)で封止して得られる。

【0059】

【実施例】

以下に本発明について代表的な例を示し、さらに具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何等制限されるものではない。

【0060】

実施例1：

切り目作製工程

厚み200 μ mのアルミニウム箔(Si:20質量ppm, Fe:24質量ppm, Cu:33質量ppm, Ti:0.9質量ppm含有)に200 μ m幅の切れ目をコ字状に入れる。コンデンサ素子箔のサイズは素子の幅が3mm、素子の長さが6mmとした。図3(A)では30個のコンデンサ素子箔を形成させている。

エッチング処理工程

陽極引出部となる部分を保護材料として幅1mmの樹脂テープで覆った後、アルミニウム箔を60℃の第1電解液(10質量%塩酸+0.5質量%硫酸水溶液)に浸漬して、表1に示す条件で交流電解エッチングを行った。

化成処理工程

樹脂テープを外した後、カッターで櫛歯状に切り取ったアルミニウム箔片(10)(図3(C))をアジピン酸アンモニウム水溶液中に浸して13Vの電圧を

印加して未化成部を化成し、誘電体皮膜を形成した。

マスキング工程

固体電解質（7）、カーボンペーストおよび銀ペーストの形成位置を制御するために固体電解質形成させる部分の先端から5mmの位置よりも陽極引出部（2）の側を0.5mmの樹脂テープでマスキング（4b）を施した。

固体電解質形成工程

化成処理層領域に以下のようにして固体電解質を形成した。

【0061】

すなわち、アルミニウム箔片のコンデンサ素子先端を3,4-エチレンジオキシシチオフエン 20質量%を含むイソプロパノール溶液（溶液1）に浸漬し、引き上げて25℃で5分間放置した。次にモノマー溶液処理したアルミ箔部分を2-アントラキノンスルホン酸ナトリウム（東京化成社製）が0.07質量%となるように調製した過硫酸アンモニウム水溶液30質量%を含む水溶液（溶液2）に浸漬し、これを60℃で10分間乾燥し、酸化重合を行った。溶液1に浸漬してから溶液2に浸漬し酸化重合を行う操作を25回繰返して固体電解質層を形成した。その固体電解質層の上にカーボンペースト、銀ペーストを塗布しアルミニウム箔片からアルミニウム箔を切り出し、図4に示すような固体電解コンデンサ素子（8）として得た。

チップ積層型固体電解コンデンサ素子の構築と試験

固体電解コンデンサ素子をリードフレーム上に銀ペーストで接合しながら2枚重ね、導電性重合体のついていない部分に陽極リード端子を溶接により接続し、全体をエポキシ樹脂で封止し、120℃で定格電圧を印加して2時間エージングして合計150個のチップ型固体電解コンデンサを作製した。

【0062】

この積層型固体電解コンデンサ素子について、230℃の温度領域を30秒通過させることによりリフロー試験を行い、定格電圧印加後1分後の漏れ電流を測定し、測定値が1CV以下のものについて漏れ電流の平均値（ μA ）を求め、0.04CV以上を漏れ電流不良品とし、容量が平均値から30%以上低いものは容量不良品とし、容量不良品については解体検査を行い、陽極電気取り出し分がリー

ドから外れているものは溶接不良として「不良品数／評価数」を求めた。これらの結果を表2に示す。

【0063】

実施例2：

実施例1において、アルミ箔の厚みを200 μ mの代わりに300 μ mにした他は、同様にして積層型固体電解コンデンサを作製し、同様に漏れ電流の測定とリフロー試験を行った。その結果を表2に示す。

【0064】

実施例3：

実施例1において、エッチング処理工程で陽極引出部となる部分を保護材料としての樹脂テープで保護を行わない以外は、実施例1と同様にしてコンデンサを完成させた。これらコンデンサ素子の特性評価を実施例1と同様に行い、その結果を表2に示した。

【0065】

実施例4：

実施例1において、3, 4-エチレンジオキシチオフエンに代えてピロールとした以外は、実施例1と同様にしてコンデンサを完成させた。これらコンデンサ素子の特性評価を実施例1と同様に行い、その結果を表2に示した。

【0066】

実施例5：

実施例1において、3, 4-エチレンジオキシチオフエンに代えてフランとした以外は、実施例1と同様にしてコンデンサを完成させた。これらコンデンサ素子の特性評価を実施例1と同様に行い、その結果を表2に示した。

【0067】

比較例1：

実施例1においてアルミニウム箔の代わりに市販の化成アルミニウム箔を用いた他は、同様にして積層型固体電解コンデンサを作製し、同様に漏れ電流の測定とリフロー試験を行った。その結果を表2に示す。

【0068】

【表1】

	波形	周波数 (Hz)	電流密度 (A/cm ²)	電気量 (C/cm ²)
実施例1	サイン波	30	0.5	400
実施例2	サイン波	30	0.5	650
実施例3	サイン波	30	0.5	400
実施例4	サイン波	30	0.5	400
実施例5	サイン波	30	0.5	400
比較例1	—	—	—	—

【0069】

【表2】

	容量平均 (μ F)	容量不良率 不良数/評価数	溶接不良率 不良数/評価数	平均漏れ電流値 (μ A)
実施例1	63.5	0/150	0/150	0.15
実施例2	93.2	0/150	0/150	0.18
実施例3	62.2	3/150	3/150	0.17
実施例4	63.6	0/150	0/150	0.15
実施例5	63.5	0/150	0/150	0.15
比較例1	27.1	5/150	5/150	1.01

【0070】

【発明の効果】

本発明により得られる効果は次の通りである。

(1) 少なくとも導電性重合体を形成させる部分の多孔質弁金属の切断面にも多孔質層が形成され、切断部の鋭利な角部がエッチングにより溶解し曲面が形成されるため、拡面率が高く、導電性高分子の厚分布が角部が鋭利なものに比べて均一になり、曲面では鋭利な角部よりも応力集中が緩和されるため、コンデンサ容量が高く、また封止およびリフロー後の漏れ電流の増大による不良の発生を抑制することができる。

【0071】

(2) 陽極引出部に多孔質層を形成しないことにより、化学重合の際、毛細管現象で導電性高分子が陽極引出部に形成されることがないため、それによる短絡が無く、積層する場合の溶接が容易になるため、溶接不良による不良が減少し、

接触抵抗が小さくなり等価直列抵抗が小さいコンデンサが得られた。

【 0 0 7 2 】

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の弁作用金属箔の模式図

【図 2】 本発明の弁作用金属箔の断面模式図。

【図 3】 (A) ～ (C) は本発明のコンデンサ用金属箔の製造工程の説明図。

【図 4】 本発明の固体電解コンデンサ素子の断面図。

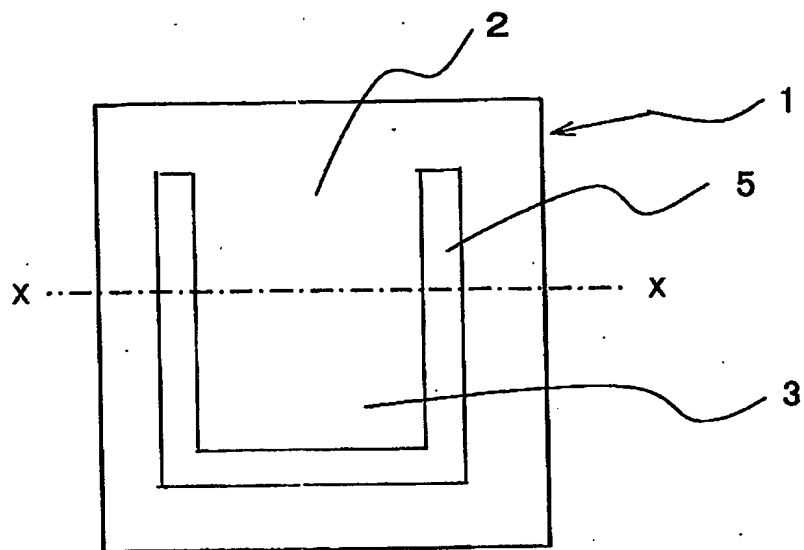
【図 5】 本発明の固体電解コンデンサ素子からの積層型固体電解コンデンサ例の断面図。

【符号の説明】

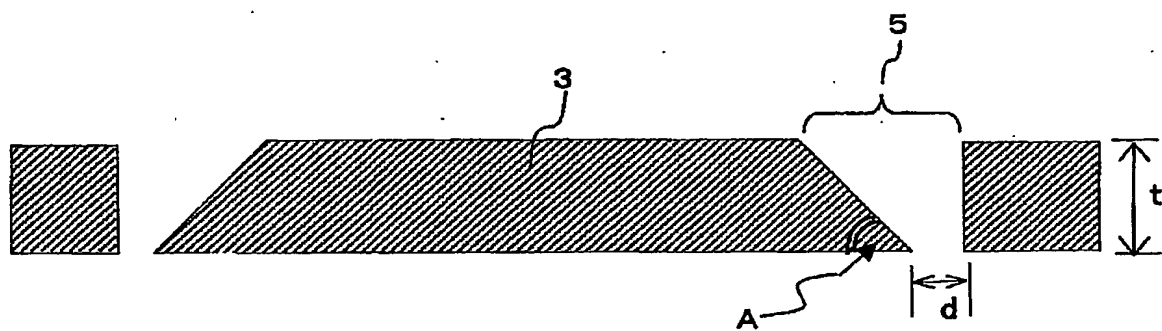
- 1 弁作用金属箔（アルミニウム箔）
- 2 陽極引出部
- 3 陽極部の導電体層を形成する領域
- 4 a 保護材料
- 4 b マスキング
- 5 切れ目
- 6 化成処理領域
- 7 固体電解質層
- 8 陰極部
- 9 陰極リード端子
- 1 0 金属箔片（櫛歯状アルミニウム箔片）
- 1 1 リードフレーム
- 1 2 陽極部
- 1 3 陽極リード端子
- 1 4 固体電解コンデンサ
- 1 5 絶縁性樹脂

【書類名】 図面

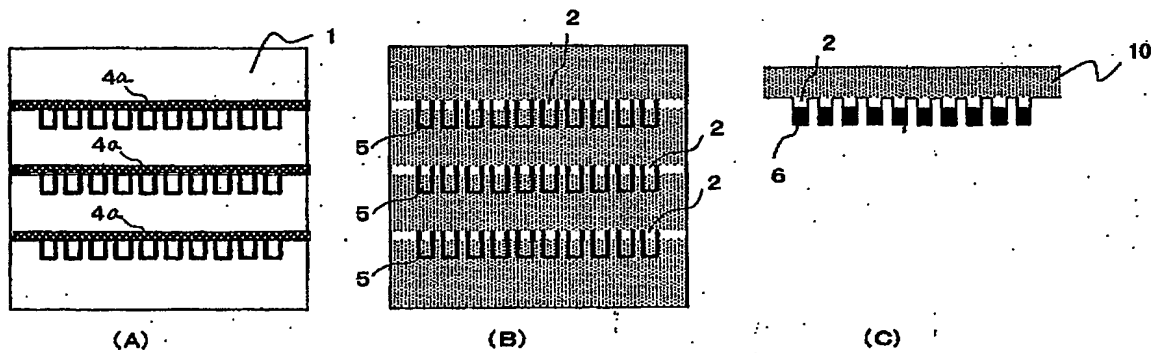
【図 1】



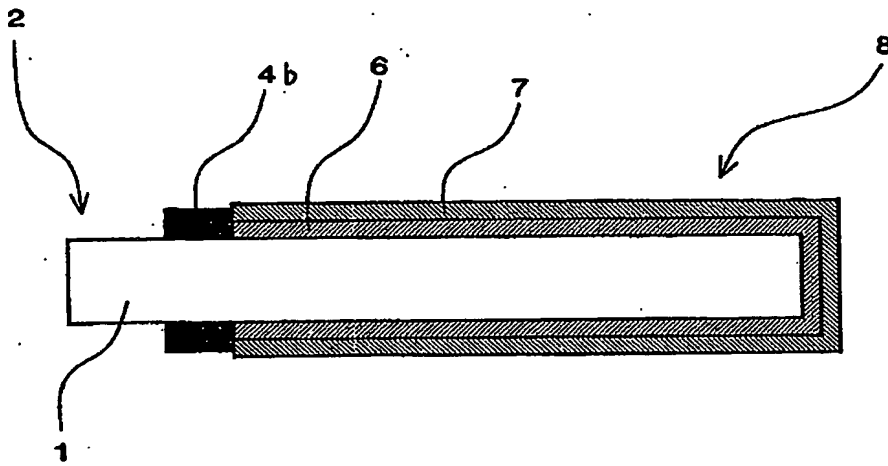
【図 2】



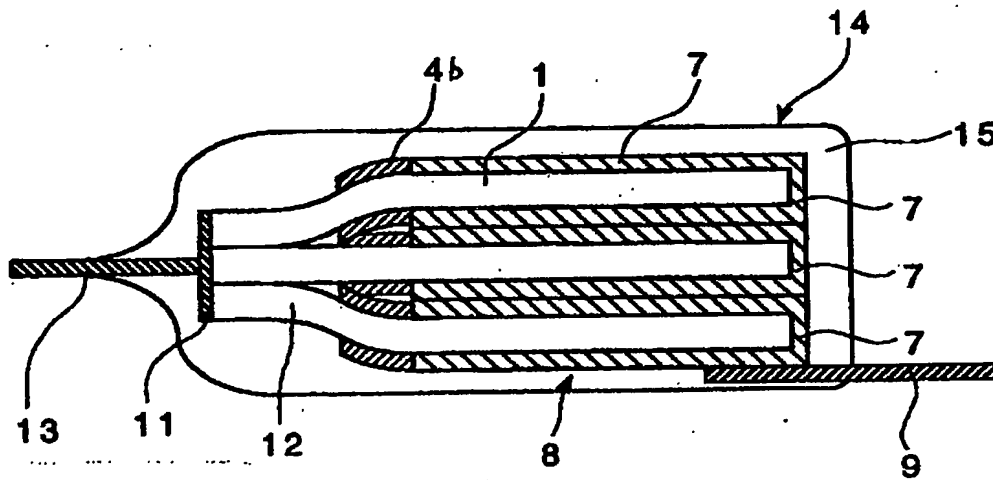
【図 3】



【図4】



【図5】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 素子形状および容量のバラツキが少なく、短絡不良の少ない漏れ電流、等価直列抵抗を改善したコンデンサ、特に固体電解質コンデンサを提供すること。

【解決手段】 弁作用金属箔をコンデンサ素子の陽極部となる形状に切れ目を入れる工程、前記工程で生じた弁作用金属の切断部と表面部をエッチングする工程、該金属箔を化成処理する工程を含むことを特徴とするコンデンサ用金属箔の製造方法及び該金属箔を用いたコンデンサ。

【選択図】 図 3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-253753
受付番号	5020.1297575
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成14年 9月 2日

<認定情報・付加情報>
【提出日】

平成14年 8月30日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002004]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝大門1丁目13番9号
氏 名	昭和電工株式会社